



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 640 655 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94112738.3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 69/00, C08K 5/51,  
//(C08L69/00,25:02,51:04,27:12,  
85:02)**

(22) Anmeldetag: **16.08.94**

(30) Priorität: **26.08.93 DE 4328656**

Pfauenstrasse 51

D-41540 Dormagen (DE)

Erfinder: Wittmann, Dieter, Dr.

Wolfskaul 4

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: Öller, Manfred, Dr.

Ringofenweg 60

D-47809 Krefeld (DE)

Erfinder: Alberts, Heinrich, Dr.

Schulstrasse 1a

D-51519 Odenthal (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.03.95 Patentblatt 95/09**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT NL**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

**D-51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**

(54) Flammwidrige, spannungsrißbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.

(57) Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend

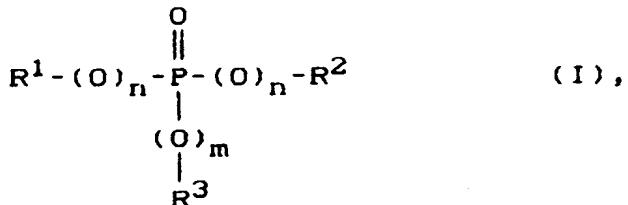
A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats,

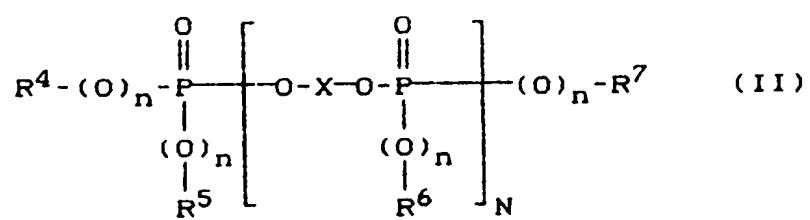
D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

EP 0 640 655 A2



E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000  $\mu m$ , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/ $m^3$  uhd einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung in der Spannungsrißbeständigkeit wesentlich verbessert sind.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Ppropfcopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polyte-trafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können Defizite bei der Spannungsrißbeständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z.B. dem Verarbeitungsprozess gegenüber.

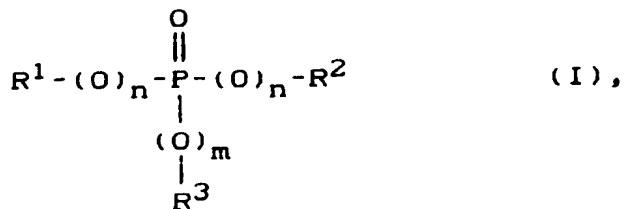
Diphosphate sind als Flammschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats in Verbindung mit Polyalkylenterephthalaten zu Polycarbonat-Formmassen.

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Ppropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen mit ausgezeichneter Spannungsrißbeständigkeit herstellen lassen, wenn eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung zugesetzt wird. Eine besonders hohe Spannungsrißbeständigkeit wird erreicht, wenn das Gewichtsverhältnis von Monophosphorverbindung zu oligomerer Phosphorverbindung im Bereich 90:10 bis 10:90 liegt. Diese Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungstemperaturen und - Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus

- A) 40 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,
- B) 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile, eines Vinyl-Copolymerisats aus
  - B.1) 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylmethacrylaten,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylacrylaten oder Mischungen daraus und
  - B.2) 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylmethacrylaten,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleinimiden und Mischungen daraus,
- C) 0,5 bis 40 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-Teilen eines Ppropfpolymerisats,
- D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen einer Mischung aus
  - D.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



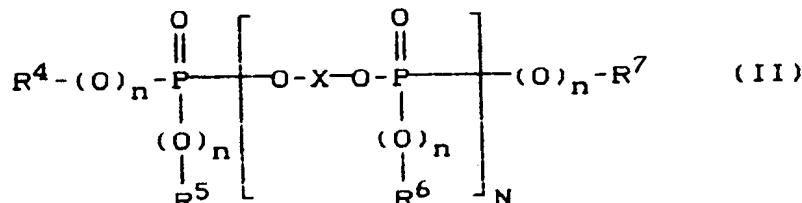
worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

m O oder 1 und

n O oder 1 bedeuten und

D.2) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

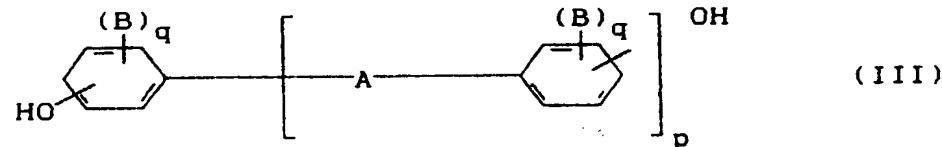
und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm<sup>3</sup> und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

30 Die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E ergibt 100.

#### Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)



45 worin

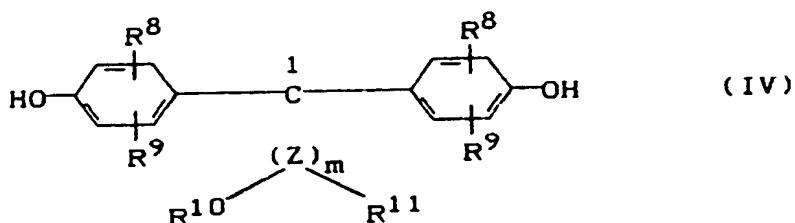
A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyldien, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyldien, -S- oder -SO<sub>2</sub>-,

B Chlor, Brom

q 0, 1 oder 2 und

50 p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV),



10

worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Benzyl,

15 m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleichzeitig Alkyl bedeuten.

20 Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

25 Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

30 Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langketige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2 (Le A 23 654), wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-isooctylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

40 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (III) und/oder (IV).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

45 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von 50 Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden.

Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-Copolymerisate gemäß Komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder kernsubstituierten Styrolen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-

- 5 Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat(B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem Maleinimid (B.2).

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Akylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

10 Thermoplastische Copolymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente B können bei der Ppropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukte entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat B bezieht diese Nebenprodukte der Ppropfpolymerisation nicht mit 15 ein.

Die Copolymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Die thermoplastischen Copolymerisate B enthalten 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B.1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B.2.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit

- 20 Methylmethacrylat, aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M<sub>w</sub> - 25 (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäß Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungsmittelpolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

30 Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt zwischen 5 und 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel M<sub>n</sub>) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25 °C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Anstelle von Styrol können die Vinylcopolymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol, und andere substituierte Styrole wie  $\alpha$ -Methylstyrol enthalten.

40

Komponente C

Die Ppropfpolymerisate C) umfassen z.B. Ppropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymere, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393 - 406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C) sind partiell vernetzt und besitzen Gehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Ppropfpolymerisate C) umfassen Ppropfpolymerisate aus:

C.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10 °C.

Bevorzugte Ppropfpolymerisate C sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate C sind Ppropfpolymerisate, die durch Ppropfreaktion von I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40, Gew.-%, bezogen auf Ppropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35, Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Ppropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Ppropfgrundlage erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Ppropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Ppropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  des Ppropfpolymerisats c) 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$ , betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Ppropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomerer, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Ppropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropfgrundlage aufgepropft werden, werden erfindungsgemäß unter Ppropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Ppropfmonomeren in Gegenwart der Ppropfgrundlage gewonnen werden.

Der Ppropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepropften Ppropfmonomeren zur Ppropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate C sind z.B. auch Ppropfpolymerisate aus (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C), Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20 °C als Ppropfgrundlage und (b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C), mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25 °C hätten, als Ppropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomerer. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglycoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Ppropfgrundlage (a).

5 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylkautschuke als Ppropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage (a) wird bei 25 °C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H.

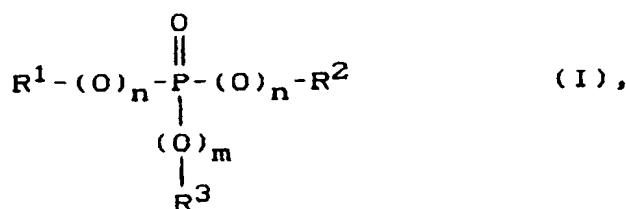
15 Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenopolymerisat E) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Ppropfpolymerisat C) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

20 Komponente D

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammeschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2). Komponente D.1) stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar

25



35

in der Formel bedeuten

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

m O oder 1 und

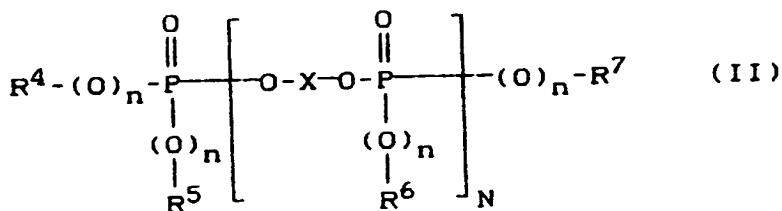
40 n O oder 1.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.1) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl, Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Chlor und/oder Brom substituiertes Phenyl.

Bevorzugte Phosphorverbindungen D.1) (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylketophosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente D.2) stellt eine oligomere Phosphorverbindung der Formel (II) dar.

55



10 In der Formel bedeuten  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}\text{-Aryl}$  oder  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{12}\text{-Aralkyl}$ , bevorzugt sind  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}\text{-Aryl}$  oder  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{12}\text{-Aralkyl}$ . Die aromatischen Gruppen  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Arylreste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

15 10 In der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder auch die chlorierten oder bromierten Derivate davon.

n in der Formel (II) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

20 20 N kann Werte zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2 einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D.2) können auch Mischungen verschiedener oligomerer Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise 1 und 2.

25 25 Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammeschutzmittel eine Mischung aus D.1) und D.2). Die Mengenverhältnisse von D.1) und D.2) sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% D.1) und 90 bis 10 Gew.-% D.2) (jeweils bezogen auf D)). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% D.1) und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% D.2).

30 30 Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30 °C, in der Regel von über 100 °C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76, Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³. Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 - 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 - 1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 - 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100 °C. (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000 μm liegen.

Erfnungsgemäß bevorzugten fluorierten Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm, vorzugsweise 0,08 bis 10 μm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate C) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 μm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

55 55 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates C) mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2 μm, insbesondere 0,1 bis 0,6 μm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E) in Wasser mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm, insbesondere von 0,08 bis 10 μm, vermischt; geeignete

Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Ppropfpolymerisate C) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Ppropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E) bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, insbesondere von 50 bis 100 °C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200 °C, bevorzugt 70 bis 100 °C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel,

Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200 °C bis 330 °C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudierte, wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren,

Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel und/oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330 °C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudierte, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente C eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20 °C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für

herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Daten-technik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

## 50 Beispiele

### Komponente A

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in

Methylenchlorid bei 25 °C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20 °C).

5

Komponente C

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkausuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50}$  = 0,4 µm), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

10

Komponente D

- 15 D.1) Triphenylphosphat (Disflamoll® TP der Firma Bayer AG)  
D.2) m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyroflex RDP der Firma Akzo)

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß C) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 µm.

20

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer 30 Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95 °C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von MgSO<sub>4</sub> - (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100 °C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

25

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis E erfolgte auf einem 3-l-Innenkneter. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260 °C hergestellt.  
35 Das Spannungsrißverhalten wurde an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm, Massetemperatur 260 °C untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 2,4 %) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

40 Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Vergleichsbeispiele 1 und 8 mit der reinen Komponente D.2) bzw. D.1) deutlich geringere Spannungsrißbeständigkeiten besitzen als die erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 7.

50

55

Table

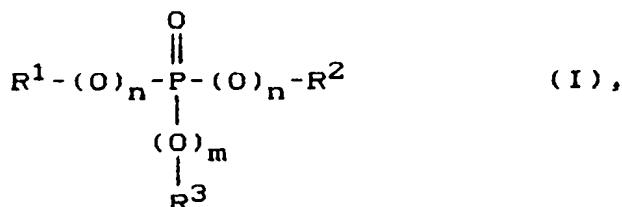
## Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

5

	Beispiel	Komponenten [Gew.-Teile]					Bruch bei $c_x = 2,4 \text{ %}$ [min]	
		A	B	C	D.1	D.2		
10	1 (Vgl.)	67	10	7,5	-	10	3,5	3,4
15	2	67	10	7,5	1	9	3,5	3,5
20	3	67	10	7,5	1,5	8,5	3,5	4,7
25	4	67	10	7,5	2	8	3,5	5,6
30	5	67	10	7,5	3	7	3,5	4,7
	6	67	10	7,5	4	6	3,5	4,3
	7	67	10	7,5	5	5	3,5	3,4
	8 (Vgl.)	67	10	7,5	10	-	3,5	2,5

## Patentansprüche

1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend  
 A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,  
 35 B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerats  
 C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Ppropfpolymerats,  
 D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus  
 D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)

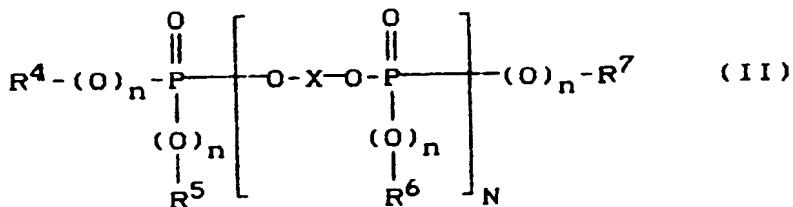


worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,  
 m 0 oder 1 und  
 n 0 oder 1 bedeuten und

D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

55



10

worin

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}\text{-Aryl}$  oder  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{12}\text{-Aralkyl}$ ,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

15

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmeser von 0,05 bis 1000  $\mu\text{m}$ , einer Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$  und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

- 20 2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.
- 25 3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Ppropfpolymerisate C) hergestellt durch Copolymerisation von  
5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus  
50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -Alkylmethacrylat,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und  
5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -Alkylmethacrylat,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf  
5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-10^\circ\text{C}$ .
- 35 4. Formmassen gemäß Anspruch 4, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.
5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Komponente D in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2).
- 40 6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D) eine Mischung aus 12 bis 40 Gew.-% D.1) und 60 bis 88 Gew.-% D.2).
7. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.1) Triphenylphosphat.
- 45 8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.2) ein oligomeres Phosphat, bei dem  $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.
9. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleiermittel und Antistatika.
- 50 10. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.





(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94112738.3

(51) Int. Cl. 6: C08L 69/00, C08K 5/51,  
 // (C08L 69/00, 25:02, 51:04, 27:12,  
 85:02)

(22) Anmeldetag: 16.08.94

(30) Priorität: 26.08.93 DE 4328656

(72) Erfinder: Eckel, Thomas, Dr.

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 01.03.95 Patentblatt 95/09

Pfauenstrasse 51

D-41540 Dormagen (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
 DE ES FR GB IT NL

Erfinder: Wittmann, Dieter, Dr.

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
 Recherchenberichts: 24.05.95 Patentblatt 95/21

Wolfskaul 4

D-51061 Köln (DE)

(71) Anmelder: BAYER AG

Erfinder: Öller, Manfred, Dr.

D-51368 Leverkusen (DE)

Ringofenweg 60

D-47809 Krefeld (DE)

Erfinder: Alberts, Heinrich, Dr.

Schulstrasse 1a

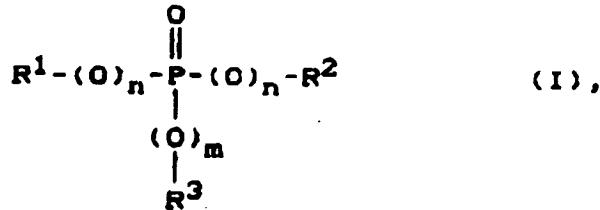
D-51519 Odenthal (DE)

(54) Flammwidrige, spannungsrißbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.

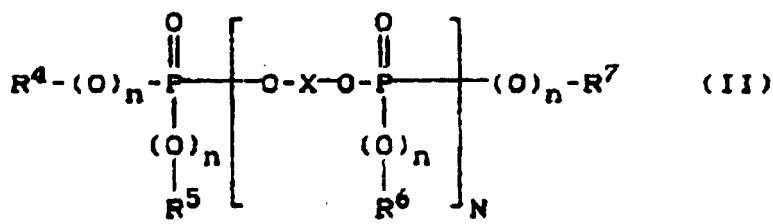
(57) Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
- B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats
- C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats,
- D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)



E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/m<sup>3</sup> uhd einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 2738

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
D,A	EP-A-0 363 608 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Seite 4, Zeile 10 - Zeile 33; Ansprüche 1-14 *	1-10	C08L69/00 C08K5/51 //(C08L69/00, 25:02,51:04, 27:12,85:02)		
P,A	EP-A-0 594 021 (BAYER AG) * Ansprüche 1-10 *	1-10			
D,A	DATABASE WPI Week 8726, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-002821 & JP-A-59 202 240 (DAIHACHI KAGAKU KOG KK) * Zusammenfassung *	1,2,5			
A	EP-A-0 491 986 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Ansprüche 1-3 *	1,2,5-8			
D,A	EP-A-0 174 493 (BAYER AG)	-----			
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">C08L C08K</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)	C08L C08K
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)					
C08L C08K					
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer		
DEN HAAG	28. März 1995		Decocker, L		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur					

